

AP20 Rec'd PCT/PTO 26 MAY 2006

分子筛基纳米复合抗紫外材料、其制备方法和用途

技术领域

本发明涉及抗紫外材料的合成，具体涉及一种以沸石分子筛和介孔分子筛等晶态孔材料为主体，以纳米团簇 TiO_2 、 ZnO 、 CeO_2 、 Fe_2O_3 为客体的抗紫外材料，其制备方法和应用。

背景技术

由于现代工业的发展，近年来大气污染加剧，臭氧层的破坏程度日益严重。在相当多的领域抗紫外线已经成为一个迫在眉睫的问题。过度紫外线的危害主要体现在以下几个方面：

- 1：紫外线照射到生物体时会损害构成蛋白质的肽链，导致自由基的产生。自由基又会进一步与其他肽链作用最终导致组织损伤和基因突变。对人体而言将造成皮肤灼伤和皮肤癌的产生。使用防晒护肤品是解决上述问题的有效方法之一。
- 2：紫外线是高能射线，使高分子工业品老化和寿命缩短。因此高分子产品一般都要加入抗紫外剂。

在国外，防晒化妆品的研究和使用已达到较高水平，如美国、日本和欧洲，防晒化妆品已成为护肤化妆品开发的重点，欧美防晒化妆品的年增长率为 5-10%。据文献报道，1990 年美国防晒化妆品已占化妆品总量的一半。在我国随着人民生活水平的迅速提高，人们审美和保健意识的增强，众多人士已开始重视对紫外线的防护。我国的防晒产品市场增长率从九十年代中期起一直保持在 20% 以上。而在塑料、橡胶和涂料工业中，抗紫外剂的用量也日益增长，尤其在涂料工业中，高效稳定的抗紫外剂一直是研究开发的重点。

目前开发的抗紫外材料分为化学和物理 2 大类。以前者应用居多。化学抗紫外剂一般为有机物，因此与有机相配伍性好，但是普遍具有一定毒性，对皮肤具有刺激性。在直接与人体接触的产品中使用时容易引起过敏反应，不符合目前人们追求健康的趋势。另外，有机抗紫外剂的

光稳定性多数都不够好，在紫外线照射下会分解或氧化。纳米技术的发展为解决上述问题提供了答案。这就是伴随纳米技术发展起来的物理抗紫外剂，即无机纳米抗紫外剂。无机纳米抗紫外剂具有稳定、广谱的特点，在一定程度上弥补了有机抗紫外剂的弱点。但是，无机纳米抗紫外剂的缺点随着应用也日益暴露出来。最典型的就是其表面活性。由于无机纳米粒子具有很高的表面能，在与有机相配伍时极易发生团聚，这将导致抗紫外剂失活。同时，安全性也是纳米粒子应用的潜在问题。

例如纳米 ZnO 和 TiO₂ 具有光催化活性，在日光作用下会产生自由基，这会对人体 DNA 造成伤害。牛津大学的 John Kownland 等在 TiO₂ 和 ZnO 的负面影响的研究方面作了充分地研究。他们指出，TiO₂ 和 ZnO 在光照射下产生氧和氢氧自由基。但是和以前人们的认识不同的是，他们的研究表明真正对人体 DNA 造成损伤的是氢氧自由基，而不是氧自由基。因此通常人们为防护 TiO₂ 和 ZnO 的伤害而采用的加入氧自由基清除剂的方法是远远不够的。然而以分子筛为主体的纳米团簇组装，可彻底解决上述问题。

分子筛是一类晶态多孔型材料。它的孔道系统具有孔径大小分布窄，微观高度有序的特点。利用分子筛的孔道为模板，将客体分子组装进入孔道中，可以得到高度有序的纳米团簇排列。这一组装技术不仅可以保证纳米团簇的分散，而且可以在很大程度上提高纳米团簇的性能。在这一领域中的研究中，人们开发了许多组装方法。在半导体客体、配合物客体和某些大分子有机客体组装研究中，一种被称为“瓶中造船”(ship in bottom)的技术发展起来。简言之，先将客体的单体小分子引入分子筛孔道中，然后在孔道中引发合成反应的条件使其发生化合反应。而在某些含氮的碱性有机客体组装研究中，采用原位合成的方法往往有相当好的效果。利用上述方法合成的复合材料在表面上表现为宏观颗粒的形貌，但是实质上却具有纳米团簇的特性。而且由于分子筛的孔道的模板作用，客体以微观高度有序的状态存在。这在很大程度上使材料的性质发生了数量级上的变化。

在防晒化妆品、涂料、橡胶和塑料工业中，这类组装体现出很高的

应用价值。无论是传统的有机紫外吸收材料，还是新型无机紫外吸收材料，都可以利用这一技术组装入分子筛孔道中以避免纳米粒子团聚，并且可以最大程度地降低紫外吸收剂的副作用。更重要的是，由于紫外吸收剂处于微观高度有序状态，其紫外吸收性能可以极大提高。

本发明的一个目的是提供一种抗紫外材料。

本发明另一个目的是提供此种抗紫外材料的制备方法。

本发明还有一个目的是提供此种抗紫外材料的用途。

发明内容

本发明提供一种抗紫外材料，采用分子筛基主客体纳米复合材料作为紫外吸收剂。其采用的主体为 X, Y, A, STI, ZSM—5, MCM—41 及其系列, SBA—15 及其系列等微孔和介孔分子筛中的一种或几种。采用的客体团簇为 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 或 CeO_2 中的一种或几种。这种抗紫外材料利用分子筛的微观有序的孔道系统作为模板，利用量子限域效应使客体团簇作高度有序的定向排列。既保证纳米团簇彼此间隔面可以稳定存在，又可以很大程度上提高其性能。

本发明还提供此类抗紫外材料的两种制备方法。

第一种制备方法以 $TiCl_3$ 、 $Ti(NO_3)_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 、 $CeCl_3$ 、 $Ce(NO_3)_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 、 $FeSO_4$ 中的任何一种为起始原料，通过离子交换的方法合成 TiO_2 , ZnO , CeO_2 , Fe_2O_3 金属氧化物纳米团簇与分子筛复合体的主客体纳米复合材料，以此为紫外吸收剂制得抗紫外材料。

此方法具体包括以下步骤：将起始原料溶于水，加入分子筛，室温下搅拌 3-12 小时，过滤，洗涤，干燥，400-600℃下焙烧 4-24 小时。

或者，将起始原料溶于水，加入低硅分子筛，静置 1 小时，过滤，洗涤和 80℃干燥，在 500℃焙烧 12 小时。

第二种制备方法以钛酸正丁酯为起始原料，通过水解反应合成 TiO_2 团簇与分子筛复合体的主客体纳米复合材料，以此为紫外吸收剂制得抗紫外材料。

此方法具体包括以下步骤：将钛酸正丁酯与高硅分子筛在非极性溶剂中混合，惰性气体保护，50-100℃回流搅拌 4-48 小时，产物以醇类溶

剂洗涤，60~100℃干燥，在400~600℃焙烧4~24小时。

本发明进一步提供此类抗紫外材料在化妆品，涂料，橡胶和塑料工业中的应用。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步阐述，但这些实施例不对本发明构成任何限制。

实施例 1

X沸石和ZnO组装。

- 1)称取 Zn(NO₃)₂ 10.00g 溶于 40ml 去离子水中；
- 2)再称取 X沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 PH=4~5；
- 3)在 40~50℃温度下电磁搅拌 1 小时；
- 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g Zn(NO₃)₂ 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；
- 5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的 Zn²⁺，然后放入烘箱中在 60 ℃下烘干 30 分钟左右；
- 6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩埚中，在 550℃下用马弗炉焙烧 6 小时；
- 7)取出坩埚，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-X-ZnO 粉体。

实施例 2

Y沸石和ZnO组装过程。

- 1)称取 Zn(NO₃)₂ 10.00g 溶于 40ml 去离子水中；
- 2)再称取 Y沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 PH=4~5；
- 3)在 40~50℃温度下电磁搅拌 1 小时；

4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g Zn(NO₃)₂ 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；

5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的 Zn²⁺，然后放入烘箱中在 60 °C 下烘干 30 分钟左右；

6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩埚中，在 550°C 下用马弗炉焙烧 6 小时；

7)取出坩埚，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-Y-ZnO 粉体。

实施例 3

A 沸石和 ZnO 组装过程。

1)称取 Zn(NO₃)₂ 10.00g 溶于 40ml 去离子水中；

2)再称取 A 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 PH=4~5；

3)在 40~50°C 温度下电磁搅拌 1 小时；

4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g Zn(NO₃)₂ 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；

5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的 Zn²⁺，然后放入烘箱中在 60 °C 下烘干 30 分钟左右；

6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩埚中，在 550°C 下用马弗炉焙烧 6 小时；

7)取出坩埚，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-A-ZnO 粉体。

实施例 4

STI 沸石和 ZnO 组装过程。

1)称取 Zn(NO₃)₂ 210.00g 溶于 40ml 去离子水中；

2)再称取 STI 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 PH=4~5；

- 3)在 40~50℃温度下电磁搅拌 1 小时；
- 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g Zn(NO₃)₂ 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；
- 5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的 Zn²⁺，然后放入烘箱中在 60 ℃下烘干 30 分钟左右；
- 6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩埚中，在 550℃下用马弗炉焙烧 6 小时；
- 7)取出坩埚，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-STI-ZnO 粉体。

实施例 5

ZSM-5 沸石和 ZnO 组装过程。

- 1)称取 Zn(NO₃)₂10.00g 溶于 40ml 去离子水中；
- 2)再称取 ZSM-5 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 PH=4~5；
- 3)在 40~50℃温度下电磁搅拌 1 小时；
- 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g Zn(NO₃)₂ 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；
- 5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的 Zn²⁺，然后放入烘箱中在 60 ℃下烘干 30 分钟左右；
- 6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩埚中，在 550℃下用马弗炉焙烧 6 小时；
- 7)取出坩埚，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 ZSM-5-ZnO 粉体。

实施例 6

MCM-41 和 ZnO 沸石组装过程。

- 1)称取 $Zn(NO_3)_2$ 10.00g 溶于 40ml 去离子水中；
- 2)再称取 MCM-41 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 $PH=4\sim 5$ ；
- 3)在 40~50℃ 温度下电磁搅拌 1 小时；
- 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g $Zn(NO_3)_2$ 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；
- 5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的 Zn^{2+} ，然后放入烘箱中在 60 ℃ 下烘干 30 分钟左右；
- 6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩埚中，在 550℃ 下用马弗炉焙烧 6 小时；
- 7)取出坩埚，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-MCM-ZnO 粉体。

实施例 7

X 沸石和 Fe_2O_3 组装。

- 1)称取 $FeSO_4$ 10.00g 溶于 40ml 去离子水中；
- 2)再称取 X 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 $PH=4\sim 5$ ；
- 3)在 40~50℃ 温度下电磁搅拌 1 小时；
- 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g $FeSO_4$ 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；
- 5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，以及沸石分子筛骨架以外的 Fe^{2+} ，然后放入烘箱中在 60 ℃ 下烘干 30 分钟左右；
- 6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩埚中，在 550℃ 下用马弗炉焙烧 6 小时；
- 7)取出坩埚，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下

焙烧 6 小时，即得到产物 H-X-Fe₂O₃ 粉体。

实施例 8

Y 沸石和 Fe₂O₃ 组装过程。

- 1)称取 FeSO₄ 10.00g 溶于 40ml 去离子水中；
- 2)再称取 Y 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 PH=4~5；
- 3)在 40~50℃ 温度下电磁搅拌 1 小时；
- 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g Zn(NO₃)₂ 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；
- 5)重复第 4 步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，然后放入烘箱中在 60 ℃ 下烘干 30 分钟左右；
- 6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩埚中，在 550℃ 下用马弗炉焙烧 6 小时；
- 7)取出坩埚，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-Y-Fe₂O₃ 粉体。

实施例 9

A 沸石和 Fe₂O₃ 组装过程。

- 1)称取 FeSO₄ 10.00g 溶于 40ml 去离子水中；
- 2)再称取 A 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 PH=4~5；
- 3)在 40~50℃ 温度下电磁搅拌 1 小时；
- 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g FeSO₄ 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；
- 5)重复第五步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，然后放入烘箱中在 60 ℃ 下烘干 30 分钟左右；
- 6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩埚中，在 550℃ 下用马弗炉焙烧 6 小时；
- 7)取出坩埚，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-A-Fe₂O₃ 粉体。

实施例 10

STI 沸石和 Fe₂O₃ 组装过程。

- 1)称取 FeSO₄10.00g 溶于 40ml 去离子水中；
- 2)再称取 STI 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 PH=4~5；
- 3)在 40~50℃温度下电磁搅拌 1 小时；
- 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g FeSO₄ 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；
- 5)重复第五步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，然后放入烘箱中在 60 ℃下烘干 30 分钟左右；
- 6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩埚中，在 550℃下用马弗炉焙烧 6 小时；
- 7)取出坩埚，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-ZSM-Fe₂O₃ 粉体。

实施例 11

MCM-41 和 Fe₂O₃ 沸石组装过程。

- 1)称取 FeSO₄10.00g 溶于 40ml 去离子水中；
- 2)再称取 MCM-41 沸石 2.00g，放入上述溶液中混合，保持 PH=4~5；
- 3)在 40~50℃温度下电磁搅拌 1 小时；
- 4)静置待分层后倒去上层清液，再称取 10.00g FeSO₄ 溶于 40ml 水中，电磁搅拌 1 小时；
- 5)重复第五步三遍，最后一遍用布氏漏斗抽滤，去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子，然后放入烘箱中在 60 ℃下烘干 30 分钟左右；
- 6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟，然后置于 30ml 坩埚中，在 550℃下用马弗炉焙烧 6 小时；
- 7)取出坩埚，将粉体研磨 10~15 分钟，再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时，即得到产物 H-MCM-Fe₂O₃ 粉体。

实施例 12

CeO₂纳米团簇在 X, Y, A, ZSM—5, STI, 和 MCM—41 沸石中的组装

- 1)称取 Ce(NO₃)₃10.00g 溶于 40ml 去离子水中;
- 2)再称取沸石(X, Y, A, ZSM—5, STI, 和 MCM-41 中的任何一种) 2.00g, 放入上述溶液中混合, 保持 PH=4~5;
- 3)在 40~50℃温度下电磁搅拌 1 小时;
- 4)静置待分层后倒去上层清液, 再称取 10.00g FeSO₄ 溶于 40ml 水中, 电磁搅拌 1 小时;
- 5)重复第五步三遍, 最后一遍用布氏漏斗抽滤, 去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子, 然后放入烘箱中在 60 ℃下烘干 30 分钟左右;
- 6)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟, 然后置于 30ml 坩埚中, 在 550℃下用马弗炉焙烧 6 小时;
- 7)取出坩埚, 将粉体研磨 10~15 分钟, 再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时, 即得到产物。

实施例 13

TiO₂纳米团簇在 X, Y, A, ZSM—5, STI, 和 MCM—41 沸石中的组装

- 1)称取 TiCl₃10.00g 溶于 40ml 去离子水中;
- 2)再称取沸石(X, Y, A, ZSM—5, STI, 和 MCM-41 中的任何一种) 2.00g, 放入上述溶液中混合;
- 3)在室温下静止 1 小时;
- 4)抽滤, 去离子水反复洗涤以去除溶液中的杂质离子, 然后放入烘箱中在 60 ℃下烘干 30 分钟左右;
- 5)得到产物在玛瑙研铂中研磨 10~15 分钟, 然后置于 30ml 坩埚中, 在 550℃下用马弗炉焙烧 6 小时;
- 6)取出坩埚, 将粉体研磨 10~15 分钟, 再放入马弗炉中同等条件下焙烧 6 小时, 即得到产物。

实施例 14**制备丙烯酸一氨基清漆的制备：**

	wt%
丙烯酸树脂（70%固含量）	52.2
氨基树脂（70%固含量）	22.3
Tinnvin 292	0.5
Tinnvin 1130	0.8
流干硅剂（10%）	5.0
醋酸丁酯	5.0
二甲苯	10.0
乙二醇丁醚醋酸酯	2.7
正丁醇	1.5

合成方法：

- 1 精确称量 丙烯酸树脂、氨基树脂等主要树脂，放入干净的分散容器中
- 2 先加入高沸点的溶剂醋酸丁酯、乙二醇丁醚醋酸酯稀释树脂，逐渐增大搅拌速度
- 3 把 Tinuvin272 精确称量至需要数量，用少部分乙酸丁酯或二甲苯稀释后加入分散
- 4 再把各种助剂，如流干硅剂等称量后用同样方法稀释后加入
- 5 最后把剩余的各种溶剂按量加入，高速分散 20~30mins，转速 2000~3000rpm

实施例 15**防晒乳的制备：**

	wt%
A. 精制水	50
聚乙二醇	12
聚丙烯酸溶液	2
月桂醇硫酸钠	0.5

凯松	0.1
B. 十四酸异丙酯	10
十六酸异丙酯	10
乙酰化羊毛脂	5
叔丁基羟基苯甲醚	0.05
C. 纳米复合抗紫外剂	8
云母粉	1
D. 香精	0.85

合成方法:

将 A, B 分别混合搅拌使其溶解, 将 A, B, C, 进行乳化, 然后加 E,
静止 24 小时。

权 利 要 求

1. 一种抗紫外材料，其特征在于采用分子筛基主客体纳米复合材料作为紫外吸收剂。
2. 如权利要求 1 所述的抗紫外材料，其中分子筛基主客体纳米复合材料的主体选自 X, Y, A, STI, ZSM-5 等微孔沸石分子筛, MCM-41, MCM-48, SBA-15 等介孔分子筛中的一种或几种。
3. 如权利要求 1 所述的抗紫外材料，其中分子筛基主客体纳米复合材料的客体选自 TiO_2 , ZnO , CeO_2 , Fe_2O_3 金属氧化物纳米团簇中的一种或几种。
4. 权利要求 1 所述抗紫外材料的制备方法，其特征在于，以 $TiCl_3$, $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2$, $CeCl_3$, $Ce(NO_3)_3$, $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, $FeSO_4$ 中任何一种为起始原料，用离子交换的方法合成 TiO_2 , ZnO , CeO_2 , Fe_2O_3 金属氧化物纳米团簇与分子筛复合体的主客体纳米复合材料，以此为紫外吸收剂制得抗紫外材料。
5. 根据权利要求 4 所述抗紫外材料的制备方法，其中的离子交换方法包括以下步骤：起始原料溶于水，加入分子筛，静置或搅拌 1~6 小时，过滤，洗涤和干燥，在 400~600℃焙烧 4~24 小时。
6. 根据权利要求 4 所述抗紫外材料的制备方法，其中的离子交换方法包括以下步骤：起始原料溶于水，加入低硅分子筛，静置 1 小时，过滤，洗涤和 80℃干燥，在 500℃焙烧 12 小时。
7. 权利要求 1 所述抗紫外材料的制备方法，其特征在于，以钛酸正丁酯为起始原料，通过水解反应合成 TiO_2 团簇与分子筛复合体的主客体纳米复合材料，以此为紫外吸收剂制得抗紫外材料。
8. 根据权利要求 7 所述抗紫外材料的制备方法，其中的水解反应包括以下步骤：将钛酸正丁酯与高硅分子筛在非极性溶剂中混合，惰性气体保护，50~100℃回流搅拌 4~48 小时，产物以醇类溶剂洗涤，60~100℃干燥，在 400~600℃焙烧 4~24 小时。
9. 如权利要求 1 所述的抗紫外材料在化妆品中的应用。
10. 如权利要求 1 所述的抗紫外材料在涂料中的应用。
11. 如权利要求 1 所述的抗紫外材料在橡胶或塑料工业中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2004/001316

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B39/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁷: C01B39/00, B01J29/00, C09K3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT,CNKI WPI,EPODOC,PAJ,UV-resistant material,zeolite,nanostructure,metal oxide,composite.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X A	CN1470458A, (UNIV FUDAN), 28.Jan.2004, see page 2 line 14—24 of the document.	1—8 9—11
A	CN1272402A, (UNIV TAIYUAN SCI & ENG), 08.Jan.2000, see the whole document.	1—11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
- “L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15.Feb.2005

Date of mailing of the international search report
10 · MAR 2005 (10 · 03 · 2005)

Name and mailing address of the ISA/CN

Authorized officer
ZUOJAXUN

Facsimile No.

Telephone No. 86-10-62084829

勵左
印

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2004/001316

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN1470458A	28.Jan.2004	none	
CN1272402A	08.Nov.2000	none	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2004/001316

A. 主题的分类

C01B39/00

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC⁷: C01B39/00, B01J29/00, C09K3/00

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT,CNKI WPI,EPODOC,PAJ,UV-resistant material,zeolite,nanostructure,metal oxide,composite.

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
P, X A	CN1470458A, (复旦大学), 28.1 月 2004, 参见说明书第 2 页第 14—24 行	1—8 9—11
A	CN1272402A, (太原理工大学), 08.11 月 2000, 参见全文	1—11

 其余文件在 C 栏的续页中列出。 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

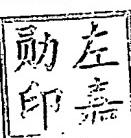
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期 15.2 月 2005	国际检索报告邮寄日期 10 · 3 月 2005 (10 · 03 · 2005)
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451	受权官员 左嘉勋 电话号码: (86-10)62084829 

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2004/001316

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1470458A	28.1月 2004	无	
CN1272402A	08.11月 2000	无	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.